SOPRA LE ACQUE MINERALI DI RIO NELL'ISOLA DELL'ELBA MEMORIE DEL...

Luigi Calamai

12

SOPRA

LE ACQUE MINERALI DI RIO

NELL'ISOLA DELL'ELBA

MEMORIE

DEL

PROF. LUIGI CALAMAI

FIRENZE
STAMPERIA SULLE LOGGE DEL GRANO
1847

emerge Per un tale divisamento eremi d' uopo in vero non tanto d' istituire un' accurata analisi chimica dell' acqua istessa, quanto di esaminare da me stesso il luogo ove è posta la di lei sorgente

Ma poichè una gita all' Isola dell' Elba era oggi incompatibile con le mie molte occupazioni, si offriva spontaneamente un mio amico intelligentissimo, il Sig. Enrico Nespoli, che per suo diporto vi si trasferiva, di procurarmi non solo quelle notizie geologiche e topografiche di cui aveva bisogno, ma anche una quantità di quell' acqua, che egli avrebbe preso da sè medesimo nel modo il più conveniente E tutto ciò invero io da esso riceveva di lì a poco con una premura che merita la più gran lode.

Ma perchè viemeglio lo riescissi nel mio intento nulla più ci voleva che altri due miei stimabilissimi amici mi procurassero, come hanno fatto, della medesima acqua presa alla sorgente in tempi fra loro un poco differenti.

Piacemi avvertire essere uno di questi il dotto Prof Antonio Targioni Tozzetti, e l' altro il Sig. Raffaello Arcangeli Ministro della R. Magona di Firenze

Con tali mezzi ho potuto fare sopra quest'acqua minerale tutte quelle ricerche che erano opportune; dalle quali sono emerse delle conclusioni che reputo non indegne dell' altrui considerazione. E queste non solo, ma anche gli studi da cui procedono, ora esporrò. Ma in ciò fare credo, per giuste ragioni, di dovere innanzi ripetere alcune di quelle molte notizie geologiche e mineralogiche, che intorno all' isola dell' Elba furono già dal Chiarissimo Prof. Paolo

Savi esibite (1), e di esporre anche quanto su ciò mi ha comunicato l'egregio mio amico Nespoli.

Situata quest'Isola, come è noto, nel mar Tirreno fra la Corsica e la Toscana, di cui fa parte, è formata da monti elevati, che s'immergono immediatamente nel mare. A Occidente vi primeggiano le rocce granitiche; nella sua parte media quelle serpentinose, e nella Orientale si trovano quelle miniere ferrifere ricchissime, note omai a tutto il mondo per essere quasi inesauribili, e per la somma bontà del ferro che producono. Esse occupano di questa parte il lato settentrionale; al quale corrispondono dei monti costituiti per lo più da quell'arenaria quarzosa chiamata *verrucano*, e nella quale con iniezioni granitiche, si trovano spessissimo strati di diversi minerali ferriferi della stessa miniera di Rio. Questa miniera è contenuta in un monte rotondo, mediocremente alto, limitato a Oriente dal mare, a Mezzogiorno dal paese della Marina di Rio, a Occidente dal Monte gabbroso, a Tramontana dal Monte Giove. Le rocce principali, che formano i suoi strati, sono il *verrucano* ed il *calcare*: gl'inferiori posti, dalla parte del mare, ed appartenenti al verrucano, sono costituiti di *arenarie quarzoso-talcose* e di *schisti siliceo-magnesiaci* verdastri o paonazzi; i superiori sono di *calcare compatto*, in alcuni punti alterato e convertito in *calcare-cavernoso*, ripieno di belle *piriti tessulari*. Fra questi due strati trovasi la gran massa costituente la detta miniera, nella

(1) V. il Giornale dei letterati di Pisa per gli anni 1833-1835

quale il Prof. Savi distingue principalmente tre specie geologiche, cioè: 1.° il ferro ossidulato con le sue varietà; 2.° il ferro oligisto compatto e laminare cristallizzato ec.; 3.° il ferro ossidato e idrossidato, fra i quali stanno i comuni ossidi di ferro rossi, bruni, gialli, le matite ec.

La cava di Rio guarda a Sciocco; vi si ascende per una comoda via, la quale partendo dal paesetto detto della Marina, penetra in un ripiano, distinto col nome di *Pian delle Fabbriche*, siccome stanno al suo ingresso alcune piccole fabbriche. In faccia ad una di queste, denominata la *Polveriera*, fra il minerale di ferro ed i vecchi spurghi che ricuoprono tutto il piano, si osservano dei grandi massi di *schisto siliceo-magnesiaco* alterato, o *bianchetto*, come è ordinariamente chiamato nel paese. Questo *bianchetto* racchiude una gran quantità di *piriti di ferro o marchesite*, le quali, decomponendosi a grado a grado per l' azione simultanea dell' aria e dell' umidità, danno luogo alla produzione di molto vetriolo di ferro (protosolfato di ferro), che a guisa di efflorescenze ricuopre il terreno. Ad una piccola distanza, sotto quella roccia vetriolifera, è appunto situata la sorgente dell' acqua minerale in discorso.

Il prelodato Sig. Nespoli nota esser due le sorgenti di quest' acqua ferruginosa, come già corre anche fra di noi la fama. La prima, situata nel luogo sopraindicato, porta un' acqua assai carica di sostanze mineralizzatrici. Distinguesi all' Isola quest' acqua col nome di *Acqua forte di Rio*; la seconda trovasi alla base del monte, e porta un' ac-

qua più debole, ma più grata di sapore, e dicesi semplicemente *Acqua della Vigneria*. Questa seconda sorgente, per diversi lavori di scavazione fatti in questi ultimi tempi, ha deviato dal suo primitivo punto di trabocco, ed è perciò ora situata più verso l'interno del paese, di quello che fosse in antico.

La prima sorgente, quella cioè dell'acqua più forte, trovasi precisamente in un incavo formatosi fra le ricordate rocce, ed ha sotto di sè un pozzetto, ove si raccoglie in certa dose, e che le serve di cratere. L'acqua della Vigneria all'opposto scorre superficialmente alle dette rocce. Della prima acqua dalla sorgente si ha dose limitata; della seconda puossene avere dose ragguardevole in ogni tempo.

Sanno quelli isolani passare notabile differenza fra le due acque, e potersi dell'una, la debole, impunemente far uso in bevanda, dell'altra, la forte, non bevere più di un mezzo bicchiere dei comuni alla volta.

Si asserisce da qualcuno, che bene spesso le due acque si mescolano nel porle in commercio, onde averne una mite e più soffribile al palato.

Il Sig. Nespoli ha trovato quella *forte* al luogo di sua scaturigine, limpida, scolorita, inodora, e di una temperatura un poco minore di quella dell'atmosfera — V'ha chi avverte esser la differenza di due gradi cent circa. — Ciò potrà essere nella calda stagione; nelle differenti stagioni sarà ora più, ora meno calda dell'aria atmosferica, considerando che nell'interno della terra (poichè dall'interno scaturisce) la temperatura mantiensi quasi sempre la stessa.

Lo stesso Sig. Nespoli ha pur trovato il sapore

di quest' acqua acido e molto stittico. All' opposto l' acqua della Vigneria, essa pur limpida, gli si è manifestata, parimente alla sorgente, di un sapore pochissimo stittico, ma decisamente acido.

Pervenutemi dunque queste due acqua con le necessarie cautele, onde non si alterassero menomamente, con attenzione le ho esaminate sotto ogni punto di vista, ed analizzate. Esporrò adesso il risultamento di questi studi, perciò che concerne l' acqua della sorgente prima detta *Acqua forte di Rio*.

Come ho preaccennato quest' acqua mi è pervenuta per tre mezzi differenti; non è stata presa in epoche molto distanti le une dalle altre, ma un poco diverse per condizione meteorologica, avuto riguardo ai tempi che sono corsi in queste epoche. Confrontate le tre porzioni, sia per i caratteri fisici, sia per quelli chimici, vi ho notato differenze sensibili, sulle quali mi tratterrò fra poco. Intanto avvertirò che gli sperimenti analitici più estesi sono stati da me istituiti su quella che mi si è presentata, fin dalle prime ricerche, come la più carica di materiali mineralizzatori.

Quest' acqua dunque si può dire in origine limpida, ma di un colore giallastro, e di un sapore d' inchiostro, aspro e salino. Accuratamente pesata, alla temperatura di gr. + 12,5 cent. l' ho trovata d' una gravità specifica = 1,00198

E intorbidata leggermente dall' alcool, il quale vi discaccia anche una piccolissima quantità di aria. Con la carta di laccamuffa, e con i petali blu dei vegetabili dà forte reazione acida.

Con ebollizione prolungata in contatto dell' aria si colora in giallo, e separa un poco di materia, cui è dovuta questa colorazione.

L' acido tannico, sviluppandovi con prontezza un colore nero blù, ed il solfo-cianuro di potassio uno rosso sangue, danno a divedere che fra questi sali ve ne ha taluno a base di sesquiossido.

Il cianuro rosso di ferro e di potassio (cianuro ferrico-potassico del Berzelius) v' indica pur quelli a base di protossido.

L' ammoniaca producendovi dei fiocchi giallo-verdastri conferma questi criteri, e fa credere che le due specie di sali ne costituiscano una sola a base di protossido e di sesquiossido.

Con l' impiego dei debiti modi del cloridrato d' ammoniaca, e quindi dell' ossalato e del fosfato d' ammoniaca basici, mi sono assicurato della presenza ancora di sali calcarei o magnesiaci, per altro in tenue quantità.

I sali solubili di barite vi hanno poi indicato la presenza dell' acido solforico salificante in grandissima quantità, e l' azotato acido d' argento quella di un poco di cloro.

Non vi ho discoperto la potassa con i mezzi che si conoscono, ma che ho impiegati in un modo che dirò successivamente.

Con alcune ricerche particolari, che pure deciferrerò insegnito, ho riconosciuto quella della soda, in dose per altro poco significante. Ben s' intende soda salificata.

L' alcool in dose discreta vi separa, intorbidan-

dola, una sostansa bianca, che risolvesi in solfato di calce ed in acido silicico.

Evaporata ad una temperatura mite, senza mai farla bollire, ed in ultimo lasciata al calor di stufa fino al suo totale disseccamento, ha dato un residuo giallo rossastro, in cui si notavano dei cristalli di forma ottaedrica inviluppati da una materia d'aspetto gommoso.

Questo residuo, in cui era compresa moltissima acqua d'idratazione, ha corrisposto ad 1/113 parte dell'acqua impiegata, cioè a 0,88 per cento.

Evaporata con più rapidità, sempre però a moderato calore, e disseccato il residuo avuto ad un calore un poco più forte, ha preso questo residuo un colore biancastro, dando coll'arroventamento indizio di contenere una piccolissima quantità di materia organica. Con la calcinazione prolungata ha esso acquistato una tinta leggermente ocracea, per effetto della scomposizione dei sali di ferro che lo costituivano.

Una quantità di quest'acqua è stata assoggettata all'analisi quantitativa. Il metodo che ho prescelto non è stato molto diverso da quello che ho ora adottato per le acque saline, nelle quali esistono, oltre a molti altri materiali mineralizzatori, dei carbonati di calce e di magnesia, del solfato di calce, dell'acido silicico e dell'allumina.

Io ho osservato che ad un'acqua minerale, che tenga disciolti differenti sali, ma che non ne sia satura, unendo un volume uguale al suo d'alcool a gr. 39 o 40 dell'Ar. di B., l'intera quantità dei

nominali materiali, cioè di solfato di calce, di carbonato di calce e di magnesia, di acido silicico, d'allumina, e pure d' ossido di ferro, se con l' allumina ve ne ha, è separata; mentre ogn' altro composto salino, anche insolubile nell' alcool istesso, vi resta disciolto, e non ne è in parte separato se non aggiungendovi ancora 3 o 4 volte altrettanto d' alcool. Ho detto in parte separato, poichè sebbene gli altri solfati, che possono trovarsi in un' acqua minerale, sieno riguardati come insolubili nell' alcool, con lo sono che in quello concentratissimo o anidro, mentre in un alcool che contiene dell' acque vi si sciolgono in una proporzione che stà quasi in ragione della quantità di essa acqua. Conseguentemente la prima parte del metodo prescelto consiste nell' impiego di quest' alcool.

Ho evaporato pertanto a moderatissimo calore 10000 grani di quest' acqua, corrispondenti a libb. 1 onc. 5 den. 8 e gr. 16 peso toscano, fino alla riduzione di 1/6 circa. Dopo il raffreddamento vi ho unito l' alcool nella quantità indicata. Il precipitato formatosi era costituito da acido silicico, solfato di calce e sesquiossido di ferro. La separazione di questi materiali è stata fatta riscaldando discretamente la massa, trattandola a caldo con acido cloroidrico e con molt' acqua; valutando come acido silicico la materia che non si è disciolta, precipitando con alcool dalla soluzione acida il solfato di calce, e quindi con ammoniaca il sesquiossido di ferro. L' acido silicico è stato gr. 1,400; il solfato di calce gr. 1,600, ed il sesquiossido di ferro gr. 0,250. E di più lo

avvertire essere stati questi materiali al calore deacquificati avanti di pesarli.

Dalla soluzione, da cui l'alcool ha separato i sopradetti materiali, ho discacciata l'alcool mediante il calore; poi con azotato acido d'argento ho determinato per eliminazione, nei modi soliti e con le debite cautele, la quantità del cloro dei cloruri che vi esistevano; quindi con azotato di barite, previa la separazione con acido cloroidrico dell'argento proveniente dall'eccesso del suo azotato impiegato, ho determinato quella dell'acido solforico dei solfati; successivamente, dopo aver per altro precipitato ciò che vi era di barite dell'azotato rimastovi in eccesso, con ammoniaca ho precipitato l'allumina e l'ossido di ferro, che prealabilmente aveva convertito con acido azotico per l'intero in sesquiossido; questo è stato separato dall'allumina con potassa caustica preparata espressamente, e purificata con alcool. Dal liquido avanzato a tutte queste operazioni ho separato in ultimo, con fosfato basico di ammoniaca in eccesso, tutta la magnesia appartenente all'acqua in analisi.

Ho ottenuto mercè queste varie operazioni, che per brevità ho semplicemente accennato, le seguenti risultanze:

Cloruro d'argento	gr.	1,850
Solfato di barite	»	89,000
Fosfato neutro di magnesia	»	3,050
Allumina	»	6,200
Sesquiossido di ferro	»	8,750

La quantità totale di questo sesquiossido, compreso quello ottenuto nella prima parte del processo, è stata dunque di gr. 9,000.

Ora gr. 1,850 di cloruro d' argento corrispondono a cloro gr. 0,456

gr. 89 di solfato di barite corrispondono ad acido solforico gr. 30,589.

gr. 3,050 di fosfato neutro di magnesia corrispondono a ossido di magnesio gr. 1,118.

gr. 9,000 di sesquiossido di ferro corrispondono a ferro gr. 6,240.

Dovendo conseguentemente ricombinare questi materiali per formare dei composti neutri, ho dovuto aver riguardo a quello stato che più era a presumersi in quest' acqua rispetto a assi materiali. Il criterio degli sperimenti istituiti induceva a credere che il ferro, ne' suoi composti, fosse allo stato di sesquiossido e di protossido; e la teoria dedotta dall' osservazione e dalla sperienza in cose coogeneri, ci assicurava non solo che tal metallo dovesse essere a questi due gradi di ossidazione, ma anche i due ossidi in tal rapporto fra di loro da formare quella combinazione espressa dalla formula $\ddot{F}e, Fe$, che il Berzelius chiama ossido ferroso-ferrico, che un chimico italiano distintissimo, il Prof. Purgotti, denominerebbe *sesquiossiferrato di protossido di ferro* (1), e

(1) V. il pregevolissimo Trattato elementare di chimica applicata specialmente alla medicina del Prof. Sebastiano Purgotti Seconda edizione Perugia 1846 Tomo 2. pag 51 e seguenti.

che io farmacia conoscesi col nome di etiope marziale. E poichè solo l'acido solforico poteva salificare questo binario di secondo grado, perciò ho dovuto ammettere tanto solfato di uniossido e di sesquiossido quanto ne poteva formare. Così gr. 6,240 di ferro corrispondono a gr. 8,692 del ridetto ossido ferroso-ferrico del Berzelius, a questo a gr. 20,984 di solfato di sesquiossido e di protossido di ferro, espresso dalla formula $Fe\,S + Fe_2\,\dddot{S}^3$; che è quanto dire, solfato di protossido di ferro ($Fe\,\dddot{S}$) gr. 5,765; solfato di sesquiossido ($\ddot{Fe}_2\,\dddot{S}^3$) gr. 15,219. In ciò si sono impiegati gr. 12,292. di acido solforico. Avanzando perciò gr. 18,297 d'acido solforico dei 30,589 trovati, gr. 14,514 sono impiegati a saturare I gr. 6,200 d'allumina, con che formano gr. 20,714 di solfato neutro di allumina ($\ddot{Al}_2\,\dddot{S}^3$).

Combinate in siffatto modo tutte le basi pesate, dovevasi trovare quella che era unita al cloro ed al resto dell'acido solforico in peso gr. 1,615. Il sodio esser doveva per il primo corpo elettro-negativo, e l'ossido di sodio per il secondo. L'analisi qualitativa aveva già indicato questi materiali: il calcolo ne ha poi determinato la quantità, portando ad avere cloruro di sodio gr. 0,755; solfato di sodo gr. 2,875.

Sebbene fossi certo di non essermi in ciò ingannato, siccome ho posto molta diligenza nell'operare, ciò nondimeno ho anche voluto pesare queste due basi con mezzi più diretti. Al quale oggetto ho evaporato altri 10000 grani dell'acqua istessa sino ad un sesto circa del suo volume. Vi ho quindi

affuso tanto cloruro di bario *purissimo* quanto ne poteva abbisognare per scomporre i solfati e convertirli in clorori; ho precipitato col calore e con carbonato di ammoniaca le basi dei cloruri ottenuti di calcio, di alluminio, di ferro, e di quello eccedente di bario impiegato; ho evaporato la soluzione fino a siccità; ho arroventato il residuo per discacciare il cloridrato di ammoniaca formatosi, e per decomporre il cloruro di magnesio, che il carbonato di ammoniaca aveva lasciato intatto. Nel residuo oltre l' ossido di magnesio, prodotto di quest' ultima decomposizione, ho trovato una quantità di cloruro di sodio di qualche frazione maggiore di quella necessaria a rappresentare la quantità del due materiali calcolati (1).

Questo fatto, giustificando la detta operazione, assicura eziandio che l' acqua in analisi non contiene verun acido in eccesso, sebbene dia reazioni fortemente acide, le quali debbonsi unicamente al solfato neutro d' allumina.

E stato su questo cloruro di sodio così ottenuto che ho istituito quella ricerca della potassa che ho accennato nell' analisi quantitativa, e che è stata negativa ne' suoi risultati.

(1) Queste piccole differenze derivano dal poco di perdita inevitabile, che si fa di qualcuno dei materiali sui quali dee cadere il calcolo In questo caso la perdita deve essere stata nel solfato di barite pesantissimo per natura Debbo però avvertire che ho ottenuto 2/10 di grano più di cloruro di sodio di quello che avrei dovuto avere, e che però tal differenza non è valutabile

Nella detta enumerazione di materiali mineralizzatori è da comprendersi ancora una piccola quantità di materia organica, che da una nuova quantità di residuo ho potuto separare dopo essermi accorto della di lei esistenza nell' istituire i sopraindicati sperimenti. Ecco come ho agito in questa separazione. Sul residuo di gr. 5000 di acqua discretamente disseccato e ridotto in polvere, ho fatto digerire dell' alcool a gr. 39 esente affatto da materia organica disciolta. Questo si è colorato in giallo, disciogliendo traccie debolissime di cloruro, probabilmente di sodio e di solfato di magnesia. Evaporato infino a siccità ha dato un residuo giallo bruno, che ho valutato non più di un quarto di grano, indipendentemente dal poco di quei sali che lo imbrattavano, e che giudicai dopo l' incenerimento. Questo residuo era dagli alcali disciolto con colorazione bruna, e dagli acidi quasi scolorato. Perciò l' ho dovuto riguardare come una sostanza estrattiforme avente molte proprietà dell' acido ulmico, e doveva valutarlo per i gr. 10000 di acqua nella dose di gr. 0,500.

Non ho considerato quantitativamente quel poco di aria che nell analisi qualitativa, cioè nell' esposizione di quest' analisi, ho accennato. Fatti i debiti saggi con i mezzi pneumatici è risultato essere costituita da acido carbonico, e da un poco d' azoto.

Pertutto ciò ho dovuto dunque stabilire che gr. 10000 di *acqua marziale forte di Rio* dell' Elba, contiene di sostanze minerali disciolte:

Solfato di protossido di ferro	gr.	5,765
— di sesquiossido di ferro	»	15,219
— neutro d' allumina	»	20,714
— di soda	»	2,875
— di calce	»	1,600
— di magnesia	»	3,286
Cloruro di sodio	»	0,755
Acido silicico	»	1,400
Materia estrattiforme sol. in alcool	»	0,500
totale	grani	52,114

In una libbra toscana = gr. 6912 avremo dunque:

Solfato di protossido di ferro	gr.	3,984
— di sesquiossido di ferro	»	10,519
— neutro d' allumina	»	14,317
— di soda	»	1,987
— di calce	»	1,105
— di magnesia	»	2,271
Cloruro di sodio	»	0,521
Acido silicico	»	0,967
Mat. estratt. ec.	»	0,345
totale	grani	36,016

In un chilogrammo peso metrico di Francia:

Solfato di protossido di ferro	grammi	0,5765
— di sesquiossido di ferro	»	1,5219
— neutro d' allumina	»	2,0714
— di soda	»	0,2875
— di calce	»	0,1600
— di magnesia	»	0,3286
Cloruro di sodio	»	0,0755
Acido silicico	»	0,1400
Mat. estratt. ec.	»	0,0500
totale	grammi	5,2114

Una qualificazione fatta in tal modo non solo è giustificata dalle odierne teorie, ma anche da diversi fatti particolari, che intorno all' acqua medesima ho raccolto nello sperimentare successivamente. Per esempio, evaporando quest' acqua con molta cautela non ha prodotto sedimento, ma si è colorata sempre più concentrandosi, prendendo in ultimo una tinta giallo-braoastra. — Dopo aver separato da altra porzione di acqua nel modo già detto il solfato di calce e l' acido silicico, riducendo la soluzione ad un certo grado di concentrazione, e raffreddata, versandola goccia a goccia in alcool discretamente concentrato, invece di mescolarsi a questo, o di formare un sedimento polverolento o cristallino, vi si e concentrata, cedendoli del solfato di magnesia, del cloruro, e qualche piccola porzione degli altri sali, e formando un liquido d'aspetto oleagginoso, giallo rancíato, che si e raccolto in fondo al vaso. Questa soluzione densa, in cui si erano riuniti i presunti solfati di ferro, e quello d'allumina, trattata ancora con alcool concentrato si è deacquificata del tutto, e ridotta in una massa incoerente giallastra. Questi caratteri appartengono al solfato ferroso-ferrico, cioè al solfato di sesquiossido e di protossido di ferro, ed a quello pure neutro di allumina.

Ritenuta dunque per giusta questa qualificazione, debbo or rilevare, che fra i composti ammessi regnano ciò non pertanto delle simpatie che giova ricordare. Il solfato di allumina tende a combinarsi col solfato di soda per formare un composto definito, che è il così detto allume di soda, il quale ha per formula

$Na\dot{S} + \ddot{Al}_2\dddot{S}^3$ Questo probabilmente formava quei cristalli ottaedrici osservati nel residuo ottenuto dal l'acqua evaporata. — Lo stesso solfato d'allumina che è in eccedenza, non è poi senza azione con i due solfati di ferro, coi quali si combina stabilmente, dando luogo a de' composti particolari. Il solfato di magnesia non può essere ancora senza azione sul poco di cloruro di sodio ammesso, come anche il resto del solfato d'allumina. Giusta la dottrina da me esposta a Napoli nel 7° Congresso scientifico, sull'azione di varie sostanze saline fra di loro (1), debbono con esso cloruro i detti solfati formare dei composti speciali, ed altri cloruri.

Talchè l'acqua del Rio considerata in quest'aspetto presenterebbe una complessità singolare ne' suoi materiali. Ciò per altro non interessa la Terapia. A questa interessa bene un' altra questione. È questa relativa alle differenze che quest' acqua presenta nei vari tempi che alla sorgente si raccoglie.

Ho già avvertito che fra le tre porzioni poste a mia disposizione aveva notato sensibili differenze. Ora soggiungerò, che queste si appalesavano al palato, all' occhio, all' analisi. Una porzione era scolorita, una appena tinta di giallo, una infine decisamente gialla, a questa era quella di cui ho dato i risultamenti analitici. La incolora conteneva solfato di ferro, cioè la ricordata combinazione di sali di ferro, ma in tenuissima quan-

(1) V. in questa Gazzetta An. IV pag 238 le Osservazioni del P. Celamai sopra l'azione di alcune sostanze saline fra di loro

tità, di fronte a quella del solfato di allumina, che pure vi era in tenue quantità. Nella media per il colore i sali di ferro erano in una proporzione assai maggiore. La più colorata ne era la più ricca. La precedente conteneva una proporzione maggiore di protosolfato, di quel che sarebbe occorso a formare dei due sali il composto indicato. Si poteva dire che contenesse questo composto, più una quantità di protosolfato. In tutte poi egualmente il sale magnesiaco ed il cloruro di sodio, o se si vuole la magnesia ed il cloro, erano quasi nella stessa proporzione. Per queste differenze, nella quantità relativa dei materiali, le tre porzioni di acqua avevano sapore quale più grato, quale più aspro, e quale tanto aspro da sopportarsi poco bene. In oltre differivano anche non tanto nel peso specifico, quanto nel grado di loro alterabilità. La più debole, per esempio, non formava deposito stando all'aria, la media ne formava molto, e la fortissima una quantità non apprezzabile.

Queste differenze dipendono evidentemente dalla particolare formazione di quest'acqua. Dalle notizie fornitegli dal Prof. Savi, e da quelle raccolte dal Sig. Nespoli sul posto, ben si rileva che questa formazione, determinata dalla costituzione geologica di quella località, è dipendente, e strettamente dipendente anche dalle condizioni meteorologiche dell'atmosfera. Infatti quella produzione di vetriolo di ferro, che a spese delle piriti ferrifere ivi abbondanti ricuopre, come un'efflorescenza, il terreno all'intorno della sorgente, quelli schisti alluminosi e magnesiaci, che costituiscono il terreno medesimo, concorrono e deb-

bono concorrere a dare all' acqua i materiali costituenti i suoi sali mineralizzatori, facendovi prevalere, secondo lo stato dell' atmosfera, e quello della terra, rispetto in specie alla temperatura ed all' umidità, ora l'uno, ora l'altro di detti sali, ed ora anche a farveli essere in piccola quantità rispetto a quella del liquido che li tiene disciolti. Conseguentemente non dee far maraviglia se l' acqua di Rio talvolta si trovi ricchissima di solfato di allumina, e possibilmente anche di quello di magnesia, o tal altra non contenere tra i sali di ferro che del protosolfato, poichè le piriti, da cui provengono i sali di ferro trovati, non producono che il protosolfato, il quale disciolto nell' acqua, solo per un prolungato contatto con l' aria atmosferica convertesi in solfato di sesquiossido e di protossido.

Queste osservazioni, alle quali sono stato condotto dalla corrente de' miei studi, non sono del tutto nuove. È notissimo infatti che quest' acqua varia assolto, sapendolo non solo quell' isolani che la raccolgono e la spediscono, ma anche quei tali che la ricevono, e coloro che sono più abituati a consumarla. Nel lungo mio esercizio pratico della farmacia, quando cioè io era farmacista, non rade volte mi sono trovato a vedermi respingere dalle persone addette ai malati, ancha talora con modi aspri, un' acqua legittima di Rio solo per esser fortissima, e non rade volte ho dovuto giustificare altri farmacisti che si sono trovati nel medesimo caso dispiacentissimo.

Un' acqua cotale, mentre può rendere grandi servigi alla Medicina, come difatto ne ha resi e ne rende,

può talora esser causa anche di disordini. Ne' composti marziali, come in un gran numero di altri medicamenti, il Medico ha bisogno di precisare le dosi: in certi casi specialmente, e nel temperamento di certi individui, la efficacia di questi rimedi sta nella dose. Un di più o un di meno può essere non rade volte di grave conseguenza negli effetti. E certamente il Medico non ha nè può avere, a riguardo di quest'acqua, alcuna norma per stabilire in qual dose debba prescriverla nei differenti casi di malattie, e nei diversi temperamenti dei malati. Nè si potrebbe in alcun modo rimediare al male che da ciò emerge, con quei soliti mezzi di misurazione, come si pratica con le soluzioni saline semplicissime, e con i liquori alcoolici. A riconoscere il valore di un' acqua minerale complessa nella sua composizione come questa, non vi sarebbe di atto che l' analisi quantitativa: la quale altronde non può farsi speditamente, nè da tutti.

Non per questo l' acqua di Rio dovrà bandirsi dalla Medicina; anzi il mio ragionamento non tende in verità che a consolidare il credito che quest' acqua minerale si è giustamente acquistato, e ad allontanare dai medici ogni cagione di diffidenza a prescriverla.

Nel 1844, allorchè io faceva molte considerazioni sull' analisi chimica delle acque minerali naturali, mi tratteneva sulla convenienza di rifar quelle sopratutto che non si possono avere o trasportare con facilità appoggiandomi all' identità dei materiali mineralizzatori, fossero questi preparati nel laboratorio del chimico, come in quello della natura, ed al molti

mezzi di analisi in questi ultimi tempi dalla Chimica acquistati, coi quali possiamo esattamente analizzare un' acqua minerale qualunque, per quindi con l'arte rifarla perfettamente eguale (1).

Quelle parole, che caldamente pronunziava, e con le quali io'pur voleva distruggere alcuni pregiudizi antichi sulla natura delle acque minerali, pregiudizi che sono tuttora radicati nella mente di vari uomini altronde stimabilissimi, ora bene e proficuamente si adattano anche al caso dell' acqua di Rio. Imperciocchè se vi è un' acqua minerale che richieda eminentemente l' artifizio, o la contraffazione, cioè che abbisogni di esser preparata dall' arte piuttosto che di esser presa dalla natura, è questa certamente.

E questo è l' unico compenso che può all' acqua istessa assicurare ed anche estendere quel credito di cui gode. Poichè dopo le ricerche istituite, che hanno dischiuso il velo della di lei composizione, come sono certo, fissando questa composizione, per rispetto alla giusta e conveniente quantità di quei sali che l' acqua deve tener disciolti, si avrà una volta e sempre un' acqua marziale identica, da cui il Medico potrà attendere, quanto sia possibile, quell' uniformità di effetti che suole sperare da ogni ben composto medicamento.

Persuaso di una tale verità mi tratterrò ora sopra la preparazione di quest' acqua.

(1) V. la mia Memoria sopra queste considerazioni letta alla Società Medico-fisica fiorentina nell' adunanza ordinaria del 21 Aprile 1844, ed inserita nella Gazzetta toscana delle Scienze Medico-fisiche An. med. a pag. 161.

Una formula di composizione si avrebbe nella tavola esprimente i risultati dell'analisi, aumentando la quantità del dissolvente quel tanto necessario ad avere un' acqua mite. Ma dovendo in ciò seguire gli avvertimenti datici dalla natura dell' acqua istessa nelle sue differenze, perciò conviene stabilire questa formula sulle proporzioni dei singoli materiali considerati in quello stato in cui possono essere, e che sono difatto nell' acqua perfetta somministrataci dalla natura.

Calcolando tutto credo che l' *acqua marziale di Rio dell' Elba* debba dunque farsi artificialmente con le seguenti proporzioni, appoggiate non tanto alla media dei risultati avuti dall' analisi delle differenti qualità di acqua, quanto ai rapporti di chimica equivalenza delle diverse sostanze che vi si debbono impiegare:

Solf. di protossido di ferro . . .	$(\dot{Fe}\,\dddot{S})$	equiv.	4 = p.	3,0140
« di sesquiossido di ferro.	$(\dddot{Fe}_2\,\dddot{S}^3)$	»	4 = »	7,9552
« neutro d' allumina . . .	$(\dddot{Al}_2\,\dddot{S}^3)$	»	8 = »	13,7560
« di soda . .	$(\dot{Na}\,\dddot{S})$	»	2 = »	1,4296
« di magnesia .	$(\dot{Mg}\,\dddot{S})$	»	2 = »	1,2172
Cloruro di sodio . .	$(Na\,Cl^2)$	»	1 = »	0,5878
Acqua distillata o di pioggia . . .	$(\dot{H}_2)$	»	100000 =	9010,0000

Nello stabilire questa formola non ho creduto di dover far conto dell'acido silicico, del solfato di calce, e del poco di materia organica determinati dall'analisi, e ciò non perchè abbia inteso di correggere una composizione fissata dalla natura, ma perchè non in tutte le varietà, diciamo così, d'acqua di Rio, ho trovato la materia organica, che però giudico accidentale, perchè dell'acido silicico, mentre è in tenuissima quantità, la Medicina non ha prove di sua efficacia in alcuna malattia, e perchè infine quel poco di solfato di calce che l'acqua contiene, senza che direttamente il fabbricante lo faccia entrare nella composizione della sua acqua artificiale, viene in ultimo ad avercelo messo involontariamente; poichè in qualunque modo sieno preparati i solfati di magnesia, di allumina, e di ferro, ed il cloruro di sodio, a meno che non sieno stati purificati con mezzi speciali, contengono sempre un poco di solfato di calce, ed in una quantità tale da corrispondere, relativamente alla quantità che di questi sali devesi impiegare, a quella che si richiederebbe in ordine all'analisi istituita.

Io ho poi specificatamente prescritto l'acqua distillata o di pioggia come dissolvente, poichè contenendo le acque potabili di sorgente, di fiume ec più o meno di solfato di calce, e di carbonato di magnesia e di calce, mentre il detto solfato non devesi aggiungere all'acqua che si vuole imitare, i detti carbonati scomporrebbero proporzionatamente i sali di ferro e di allumina che vi s'impiegano.

Io insisto su questo precetto, e raccomando al diligente farmacista di osservarlo rigorosamente (1).

Ma poichè nelle cifre espresse nella tavola ho considerato le sostanze saline in uno stato, quello anidro, che non è per tutte il loro abituale, così per facilitare il più che sia possibile il metodo di preparazione di quest' acqua minerale importantissima, darò una formula più estesa, con la quale resta anche escluso per questo lato il bisogno del calcio.

Ottiensi, come insegnano i chimici, il solfato ferroso-ferrico con tenere il protosolfato di ferro disciolto in acqua in un vaso che presenti molta superficie all' aria. Quando non si deposita più ocra marziale, il doppio sale si è interamente formato (2). — Io lo riduco allo stato anidro ponendo la soluzione limpida ad evaporare al sole o a lentissimo calore in vasi piani di porcellana fino a consistenza sciropposa. Fo digerire questa soluzione densa in alcool a 38 o 40 gradi, che rinnuovo due o tre volte. Il sale si distacca dall' acqua e si risolve in una polvere giallastra, la quale in vasi di porcellana disseccο a moderato calore per discacciare tutto l' alcool

(1) Un avvertimento debbo qui dare. L'acqua distillata, quando non sia preparata con vasi che non abbiano servito a distillare delle acque aromatiche, non è da usarsi. L'odore di cotto, che in questo caso prende, incomoda troppo chi deve far uso dell' acqua marziale con essa fabbricata.

(2) Si deve impiegare per questa preparazione il protosolfato di ferro artificiale e non il naturale, il quale suole spesso contenere altri solfati, fra i quali quello di rame e di allumina.

che la bagna, e ripongo in vasi di cristallo ben chiusi.

Nella formula espressa questo sale, rappresentando i due solfati di ferro nelle relative proporzioni, entra nella quantità complessiva di tali solfati, cioè di parti 10,9692.

Il solfato neutro d' allumina può ottenersi trattando con acido solforico diluito la comune argilla bianca stata precedentemente arroventata. Ma poichè richiedesi un sale puro, conviene servirsi del buon allume. Io sciolgo questo in acqua di pioggia, precipito la sua allumina con carbonato di ammoniaca e ridisciolgo l' allumina ottenuta con acido solforico diluito, dopo averla ripetutamente lavata con acqua bollente. La soluzione la evaporo fino a siccità in cassula di porcellana, e nella stessa cassula tengo il residuo, per renderlo anidro, un ora circa a una temperatura un poco sotto al calor rosso.

Volendo risparmiare l' operazione di evaporare e di riscaldare, basta prendere allume di potassa in cristalli, pesarlo, sciogherlo in acqua, precipitar l'allumina nel modo ora detto, e ridisciogliere questa senza disseccarla in acido solforico, procurando di non eccedere nella di lui quantità, ma che anzi resti un poco di allumina in avanzo. Cento porti di allume di potassa, considerando un poco di perdita, corrispondono a 36 di solfato neutro di allumina. Per la formula espressa richiedonsi dunque parti 38,21 di allume per ridursi in detto solfato.

Il solfato di soda deve essere deacquificato con la calcinazione, come pure quello di magnesia. Al clo-

ruro di sodio deve farsi subire la decrepitazione. Per queste operazioni si richiedono vasi di porcellana. Volendo impiegare i due solfati ora nominati in cristalli piottosto che anidri, siccome vale lo stesso, per la formula espressa le proporzioni loro debbono in tal caso essere le seguenti: solfato di soda parti 3,2322; solfato di magnesia parti 2,4993.

Piacendomi di facilitare ancora la via, e togliere ogni dubbio, a chiunque voglia rifar quest' acqua, ridurrò le cifre date al peso medico toscano, ed alla proporzione di libbre cento di acqua

Solfato di sesquiossido e di protossido di ferro preparato come è stato detto . .	onc. 1	den. 10	gr. 14
— neutro d' allumina calcinato	» 1	» 19	» 22
— di soda cristallizzato .	» —	» 10	» 8
— di magnesia cristallizzato.	» —	» 8	» —
Cloruro di sodio decrepitato.	» —	» 1	» 21

Quando piaccia di non servirsi del solfato neutro di allumina calcinato, la quantità di allume di potassa che vi corrisponde è di onc. 5 e den. 2.

Potrebbesi impiegare anche i due sali di ferro preparati separatamente, il protosolfato cioè in cristalli, ed il sesquisolfato privato di acqua

In questo caso parti 3,0140 di protosolfato di ferro, come è nella prima formula, corrispondono a p. 5,1768 del medesimo sale in cristalli. Conseguentemente in libbre cento di acqua ne occorre in questo stato den. 16, e gr. 13. La quantità del sesquisolfato resta per la prima formola di p. 7,9552; per quella delle libbre cento riducesi a onc. 1 den. 1 e gr. 10.

Ottiensi il solfato di sesquiossido di ferro col seguente metodo. Sopra parti 100 di protosolfato di ferro artificiale in cristalli già disciolto in acqua, si versano 22 parti in peso di acido solforico a gr. 66 di B, e facendo bollire la soluzione in cassula di porcellana vi si aggiunge a piccole riprese dell' acido azotico, finchè si vede che l' ultima porzione sviluppa del gas. La soluzione si evapora fino a secchezza, ed il residuo si scalda a dolce calore per discacciare ogni resto di acqua ed il poco d' acido che vi eccede.

Con le proporzioni date ho voluto preparare di quest' acqua. Essa è riescita, come era a presumarsi, così identica nel sapore e nelle altre qualità sì fisiche che chimiche, da non si potere tanto facilmente distinguere.

Conseguentemente il medico non avrà più ragione di diffidare a riguardo di quest' acqua artificiale, sapendo che in 10000 grani di essa, come porta il calcolo, ha da valutare l' azione di grani 31 di sostanze saline, e di gr. 12 di sali di ferro; ed in una libbra toscana di gr. 21, 1/2 delle prime e di gr. 8, ed un quarto degli ultimi.

Non credo che vi sia alcuno che vorrà prendere in mala parte lo avere non solo insegnato, ma anche eccitato a rifare artificialmente un' acqua minerale. Il mio scopo è stato realmente quello di essere utile all' umanità; e quando da meticulosi, o da coloro dominati da pregiudizi, e ristretti in poche idee sulle produzioni della natura, io fossi censurato od attaccato, non risponderò che con l' autorità dei grandi uomini che hanno coi loro scritti incoraggiato la

contraffazione delle acque minerali, e col voto di una grande Nazione, che apprezza le acque minerali artificiali, se non più, almeno quanto le naturali, ora che dalla chimica possono ricevere ogni perfezionamento nei processi di loro fabbricazione (1).

Fin qui dell' acqua di Rio forte, intorno alla quale parmi aver detto assai. Dovrei ora entrare in quella della Vigneria, che poco discosto dalla sorgente della sopradescritta, ha la sua scaturigine nell' Isola medesima. Ritiensi generalmente che sia un' acqua marziale analoga all' altra. Si crede che possa ad essa sostituirsi indifferentemente, ed anche preferirsi, siccome più debole, più soffribile, ed ad al gusto assai più grata — Dichiaro essere quest' acqua appena ferruginosa, e molto diversa dall' altra. Perciò, non dovendola confondere con quella veramente marziale di Rio, debbo parlarne separatamente. Essa dunque formerà il soggetto d' un' altra Memoria, nella quale renderò conto dei molti studi che su di essa acqua ho già fatti, colla speranza che la Terapia vorrà far conto anche di questo rimedio, che credo doversi mettere fra li utilissimi.

(1) Debbo ricordare a scanso di equivoci, che nel parlare favorevolmente della contraffazione delle acque minerali naturali ho inteso dire di quelle che non possono aversi facilmente o trasportarsi, e di questa specialmente del Rio, che è impossibile averla una volta per l'altra identica. Io mi guarderei di raccomandare la contraffazione di quelle acque minerali, che oltre potessi avere in copia e trasportare ovunque senza danno delle loro mediche proprietà, fluiscono dalla terra sempre identiche, e quali si desiderano.

STUDI CHIMICI
SOPRA L'ACQUA MINERALE DELLA VIGNERIA DI RIO NELL'ISOLA DELL'ELBA

Memoria letta alla Società Medico-fisica fiorentina nella seduta ordinaria del 22 Agosto 1847

La ricchezza della miniera ferrifera di Rio dell'Elba, come io feci presentire parlando dell'acqua marziale di quella località, stà non solo nella quantità prodigiosa di minerale che la rende come inesauribile, ma anche nella buona qualità del minerale medesimo: poichè consista questo principalmente in ferro oligisto cristallizzato, ed in inezioni di ferro ossidulato, ossidato e idrossidato. Le piriti marziali, considerate come una formazione più recente, in quest'Isola possono dirsi accidentali: imperciocchè vi si trovano in piccola quantità, ed in alcuni punti soltanto. In conseguenza, considerando che le acque pluviali non hanno grand' azione dissolvente sul ferro ossidulato, nè su quello oligisto, nè su gli altri ossidi tanto idratati che non idratati, e considerando eziandio che in tutta quella parte d'Isola le piriti ricordate si distribuiscono ir-

regolarmente, e sono in piccola quantità, non possiamo quindi credere che le acque minerali, le quali hanno la loro scaturigine in vicinanza a quel gran masso di ferro, ed in prossimità anche alla sorgente dell' acqua di Rio, sieno tutte egualmente ricche di sali marziali. All' opposto dobbiamo ritenere, che quelle fra queste, che nel loro ponto di trabocco, o lì prossimamente, non hanno masse significanti di piriti di ferro in condizione da essere scomposte per l' azione dell' aria e dell' acqua, non possono essere cariche di essi sali, non altro perchè dovendo esse traversare un terreno in cui abbondano schisti alluminosi magnesiaci e calcarei, i predetti sali sono da questi schisti rapidamente scomposti, e convertiti in sali di differenti specie, e però non marziali.

Per questo tanta differenza fra l' acqua già da me descritta, quella cioè marziale di Rio, che scaturisce nell' Isola ricordata in prossimità di una perenne efflorescenza di vetriolo di ferro, e l' altra che è denominata della Vignerìa, di cui ho già dato alcuni cenni, e della quale intendo ora di parlare estesamente.

Essa ha la sua scaturigine, come altra volta ho detto, alle falde del Monte della maniera ricordata in prossimità del mare, ed a tre quarti circa di miglio dalla sorgente dell' altra acqua prenominata. Il terreno all' intorno non è punto vetriolifero, e spetta a quel verrucano, che forma la parte la più consistente della matrice, che involge il minerale ferrifero di quell' Isola. Vien fuori da dei crepacci del terreno, fluendo in copia, senza altronde che si

raccolga in alcun cratere, per cui forma alcuni piccoli rivi pei quali rapidamente si conduce al mare, che ivi è prossimo.

Il nome di Vignerla le è derivato dal luogo sotto cui essa scaturisce.

È limpida e scolorita. Il suo sapore è acidetto, salino e non disgustoso. Perciò ordinariamente si beve alla sorgente, non tanto per avere la essa un rimedio, o un mezzo igienico, ma anche per piacere.

L' opinione generale è che sia ferruginosa, cioè che non diversifichi dall' acqua marziale forte di Rio, se non per contenere in proporzione una minor quantità delle medesime sostanze mineralizzatrici. Vuolsi anche preserivela indifferentemente invece di quella di Rio.

Al sapore non fa per altro così facilmente distinguere la presenza di sali di ferro. Vi si scorge soltanto un non so che di stittico leggerissimo, che non sembra tuttavia derivare dai detti sali.

Facendola bollire non s' intorbida, nè si colora; nè tampoco perde il suo sapore acidetto. I reagenti i più sensibili vi scuoprono però la presenza di qualche composto marziale.

Io ho ricevuto l' acqua che ha servito a questi studi per due mezzi. Uno è quello, come ho detto altra volta, del mio pregiabile amico, il Sig. Enrico Nespoli, che ha voluto prenderla da se stesso alla sorgente. L' altro è quello del Sig. Raffaello Arcangeli, che in altra circostanza ho debitamente nominato. L' acqua del primo era stata custodita in bottiglie chiuse ermeticamente, e quando mi giunse

era stata raccolta di pochi giorni; quella del secondo era stata presa da del tempo, e conservata in una gran fiasca chiusa non ermeticamente.

Nella prima l'acido tannico ha dato indizio di sali di ferro dopo un poco di tempo; nella seconda il medesimo indizio con lo stesso materiale si è avuto con più sollecitudine; nella prima il solfocianuro di potassio non ha sviluppato alcun colore; nella seconda ne ha sviluppato uno leggero di rosa; nella prima il cianuro rosso di ferro e di potassio ne ha dato uno verdognolo, nella seconda non ne dato alcuno. In ambedue poi il cianuro giallo di ferro e di potassio ha dato eguale indizio di sali di ferro, ma sempre debolissimo, in guisa da lasciarmi incerto se poteva distinguere tale acqua con l'epiteto di *ferruginosa*.

Dai fatti dunque sopraespressi si deduce, che le due acque esaminate contengono sali di ferro, la prima a base di protossido, e la seconda a base di sesquiossido. Questa differenza in un'acqua della medesima sorgente presa in epoche diverse, e conservata in diverso modo, non puossi attribuire che al rapido cambiamento cui vanno soggetti i sali di protossido di ferro disciolti nell'acqua per il contatto dell'aria.

I reagenti poi hanno in essa trovato di corpi elettro-positivi la soda, la calce, la magnesia e l'allumina; e di elettro-negativi il cloro in tenuo quantità, e l'acido solforico in una proporzione significante.

I sali di ferro perciò vi esistono presumibilmente

allo stato di solfato. Quindi, se nella prima qualità, che non ha sofferto il contatto dell' aria, si trova il solfato di protossido, la seconda, che lo ha sofferto, deve contenere il solfato di protossido e di sesquiossido, cioè il così detto solfato ferroso-ferrico del Berzelius. Se i reagenti non vi hanno indicato che il solfato di sesquiossido, deve attribuirsi alla piccolissima quantità del sale doppio relativamente a quella dell' acqua che lo teneva disciolto.

Il peso specifico nelle due acque variava di poco; in ogni altro rapporto non ho trovato differenze valutabili. Un' analisi chimica completa l' ho istituita su quella ricevuta per mezzo del Sig. Nespoli, siccome si è mostrata un momento più ricca di sostanze saline, e riteneva il suo sale di ferro in stato ancora di primitiva formazione. E di quest' analisi dunque darò ora i risultati.

Alla temperatura di gr. 12,5 cent. aveva quest' acqua un peso specifico = 1,00132

Evaporata essa fino a siccità ha lasciato un residuo biancastro, acido, d' aspetto gommoso, e con alcuni cristallini di figura non ben determinata. Questo residuo, ottenuto da once 18 di acqua, cioè da gr. 10388, è stato grani 18, vale a dire 1/576 dell' acqua evaporata. Questo residuo non rappresenta, nè può rappresentare la quantità effettiva dei sali che l' acqua istessa realmente teneva disciolti, ed in quello stato in cui si sogliono calcolare dai chimici moderni nelle analisi delle acque minerali. — Tra non molto tornerò su questo soggetto, sollecitato da una circostanza particolare e curiosa.

L'analisi quantitativa di quest' acqua è stata da me istituita col metodo istesso tenuto per quella veramente marziale di Rio, con qualche piccola differenza però avuto riguardo alla differenza dell' acqua istessa.

Once 18 di essa acqua sono stato ridotte con l'evaporazione ad un' oncia; e da questa con l'alcool ho precipitato il solfato di calce, con cui ho avuto tracce soltanto di acido silicico e di ossido di ferro.

Dopo la valutazione in peso delle relative quantità del cloro, dell' acido solforico, e degli ossidi di ferro, d'allumminio, e di magnesio, ho voluto pur determinare quella dell' ossido di sodio per via diretta, e non indirettamente col solo calcolo. Il calcolo in questo caso ha servito di riprova nell' operazione, così come fu per l' acqua forte di Rio. Quest' ultima operazione, mentre per brevità tralascio di descrivere le altre, intendo di riferirla a comodo di chi volesse ripetere i miei aperimenti.

Il liquido, da cui erano stati tolti gl' indicati materiali, prima con l' alcool, poi con l' azotato d' argento e con quello di barite, poi con l' ammoniaca, ed infine con il fosfato basico d' ammoniaca, e ciò con il metodo e le avvertenze indicate altra volta, dopo aver reso questo liquido fortemente acido con acido solforico, e dopo averlo filtrato, l' ho evaporato infino a siccità in cassula di porcellana. Il residuo, in cui presumibilmente era del solfato bi-acido di soda, e più del solfato d' ammoniaca, dell' acido cloroidrico, e di quello azotico, provenienti dai reagenti impiegati, l' ho fortemente arroventato per discac-

ciare, prima gli acidi ricordati, non che l' eccesso di acido solforico, e quindi per decomporre il solfato di ammoniaca, e discacciarne i materiali da quella decomposizione derivati. Ho ottenuto in fine, com' io supponeva, il solfato bi-acido di soda anidro, il quale è stato gr. 7,450, cioè una quantità corrispondente a ossido di sodio gr. 2,089, ed a sodio gr. 1,554

I risultati delle precedenti operazioni sono stati i seguenti: solfato di calce gr. 0,595; cloro gr. 0,789, rappresentato da gr. 3,200 di cloruro d' argento; gr. 6,100 di acido solforico, rappresentato da gr. 17,75 di solfato di barito; gr. 0,583 di ossido di magnesio, rappresentato da gr. 1,55 di fosfato neutro di magnesia; gr. 0,224 di protossido di ferro, rappresentato da gr. 0,250 di sesquiossido, e gr. 1,400 di ossido d' alluminio.

Ricombinando tutti questi materiali in composti neutri ho seguito il metodo che ho adottato per l' acqua di Rio. Il cloro nella dose di gr. 0,789 è venuto a formare soltanto cloruro di sodio. La relativa quantità di sodio presa è stata conseguentemente di gr. 0,519, equivalente a gr. 0,696 di ossido di sodio. Dunque dei gr. 2,089 di quest' ossido pesato, si è avuto d' avanzo gr. 1,393. — Nelle combinazioni delle altre basi con l' acido solforico per farne solfati, si sono avuti gr. 2,568 di quest' acido, come in avanzo, e questa quantità prende gr. 2,003 di ossido di sodio, e forma gr. 4,571 di solfato di soda. Talchè di quest' ossido ne è mancato gr. 0,610. Ciò è stato da me attribuito a per-

dita, e non a contenere l'acqua alcun acido libero, o eccedente a formare dei composti neutri. Conseguentemente ho in ciò adottato il risultato del calcolo.

Dietro questo ho dovuto stabilire che gr. 10368 di acqua della Vigneria contengono:

Protosolfato di ferro . .	gr.	0,479
Solfato di soda	»	4,571
— di calce	»	0,595
— di magnesia . . .	»	1,713
— neutro d' allumina . .	»	4,677
Cloruro di sodio . . .	»	1,308
Acido silicico traccia . . .	»	0,000
totale	grani	18,343

In parti 10000 in peso vi sarà dunque:

Protosolfato di ferro . .	parti	0,461
Solfato di soda	»	4,408
— di calce	»	0,573
— di magnesia . . .	»	1,662
— neutro d' allumina . .	»	4,510
Cloruro di sodio . . .	»	1,261
Acido silicico traccia . . .	»	0,000
totale	parti	12,865

Riducendo queste proporzioni al peso metrico di Francia, si avrà in un chilogrammo di quest'acqua:

Protosolfato di ferro .	grammi	0,0461
Solfato di soda	»	0,4408
— di calce	»	0,0573
— di magnesia . . .	»	0,1652
— neutro d' allumina . .	»	0,4510
Cloruro di sodio . . .	»	0,1261
Acido silicico traccia . .	»	0,0000
totale	grammi	1,2865

Finalmente in una libbra, peso di Toscana, = a gr. 6912 si avrà:

Protosolfato di ferro	gr. 0,319
Solfato di soda	» 3,047
— di calce	» 0,396
— di magnesia . . .	» 1,142
— neutro d' allumina . . .	» 3,118
Cloruro di sodio	» 0,872
Acido silicico traccia	» 0,000
totale	grani 8,894

Per questi composti così qualificati, dietro quanto ho detto per l' acqua marziale di Rio, ricorderò semplicemente che debbono formare fra di loro altri composti più complessi, tra i quali il solfato di allumina e di soda, ossia il solfato sodico-alluminico.

In quest' acqua ho pur trovato un poco d' acido carbonico, ma in tenue quantità. Intendo dire acido carbonico libero, separabile cioè dall' acqua col mezzo dell' ebollizione. Ridotto esso allo stato gassoso ha corrisposto a cent. cub. 18 per ogni libbra di acqua, alla temperatura ed alla pressione ordinarie dell'atmosfera: ha corrisposto cioè a 53 millesimi del volume dell' acqua che lo conteneva. — Qualcuno opina che quest' acido non vi esista, e crede altresì che non vi possa esistere. Frattanto esso vi è, e non vi è ragione da escludervelo. Al Sig. Nespoli parve pure alla sorgente di ravvisarlo.

Anche la materia organica si è palesata, ma egualmente in piccolissima quantità. Essa è di una natura consimile a quella della materia organica scoperta nell' acqua di Rio.

Questi risultati confermano le idee sviluppate da primo relativamente a quest'acqua, cioè che debba la sua mineralizzazione, e le sue differenze dall'acqua di Rio, per lo più alle diverse condizioni geologiche del terreno da cui scaturisce. Il solfato di ferro infatti, che si produce in quel terreno, è indubitatamente quello che serve a mineralizzarla: perciò la scomposizione di questo solfato, per opera degli schisti come causa degli altri materiali che dessa contiene, dee avvenire per un tratto assai più lungo di quello percorso dall'acqua marziale di Rio, poichè la sorgente di questa è assai più prossima dalla sorgente dell'altra alla produzione vetriolica, che le mineralizza ambedue. In conseguenza non può contenere che piccole frazioni di detto solfato, mentre degli altri deve essere proporzionatamente abbondevole. Se è anche più diluta di quella di Rio, e più ricca di solfato di soda, ciò dee attribuirsi alle acque pluviali e di filtrazione che vi si mescolano in maggior copia, senza che abbiano potuto mineralizzarsi, e forse a qualche altra piccola vena di acque saline che vi si unisce.

Il Sig. Nespoli avvertivami, per un'esatta ispezione da lui fatta sul luogo, che la sorgente di quest'acqua ha deviato da un certo tempo dal punto del suo primitivo trabocco, come ho fatto già presentire. È possibile, che quando questa sorgente era più prossima a quella dell'acqua propriamente marziale di Rio, la sua acqua contenesse in proporzione una maggior quantità di solfato di ferro, ed è pur possibile che venendo in seguito a sca-

lurire da un punto maggiormente lontane dal centro della ridetta produzione, si renderà ancora meno carica di sostanze saline, e cesserà del tutto dal contenere solfato di ferro. Egualmente il solfato di allumina potrà allora non trovarvisi più, poichè desso è prontamente scomposto da quei materiali, che rinvengonsi nei terreni calcareo-magnesiaci, che pur fan parte in quella località di quelli appartenenti al comune verrucano. Allora avremo un' acqua non più particolare, ma sibbene tale da doversi confondere con altre non molto considerate dalla Terapia, perchè non contenenti precipuamente che un poco di solfato di soda, di calce e di magnesia.

Un altro fatto, che renda ammissibile e probabilmente vera questa ipotesi, si è il contenere l'acqua istessa, allorchè sorge dal terreno, il solo protosolfato di ferro, anzichè i due solfati; e ciò per la ragione, che, mentre il sesquisolfato di ferro è rapidamente decomposto dai carbonati di calce e di magnesia, il protosolfato non lo è che con lentezza, e con l'aiuto dell' aria atmosferica, che determina la conversione del suo protossido in sesquiossido.

Da tutto ciò si concepisce, che molto instabile esser deve la chimica costituzione anche di quest' acqua minerale del monte ferrifero di Rio, nonostante che io abbia trovato una certa identicità nelle due porzioni prese in epoche differenti.

E questa instabilità di costituzione, alla cui considerazione mi richiama adesso la circostanza, non colpisce, nè può colpire le sole acque minerali di Rio, ma molte altre, e forse tutte le conosciute. In-

fatti le acque minerali non sono, a rigor di termine, che il risultato di scoli di acque pluviali a traverso il terreno: acque in una parola che incontrando delle sostanze solubili le disciolgono, ed a seconda delle condizioni particolari del terreno, che traversano prima di venir fuori nei punti più bassi, le modificano, le variano, ed anche le depositano in parte ora quà ed ora là.

E deve essere instabile la costituzione di tutte le acque minerali, poichè la loro formazione in una località è determinata costantemente dal caso che vi ha portato i materiali che le mineralizzano, e vi è determinata poi precariamente, poichè questi materiali scavati, per così dire, di continuo dalle acque, sono esauribili, come esauribili sono i minerali di una miniera qualunque scavata dalle mani dell'uomo.

Conseguentemente tanto nella formazione dell'acqua della Vigneria, quanto in quella delle altre acque minerali, nulla vi ha d'inconcepibile. È maraviglioso però l'avere natura provveduto i corpi inorganici, ed i composti che derivano dalla loro chimica combinazione, di certe proprietà da tener, per così dire, lontani dall'uomo e dagli altri animali quelli che potrebbero a questi essere molto pericolosi per la loro esistenza. Solubili, per esempio, alcuni sali di rame, che di continuo formansi in seno alla terra coi minerali ramiferi abbondantemente sparsivi, per una specie d'antagonismo che regna fra essi ed altri materiali, che sono prodotti in seno alla stessa terra, sono rapidamente decomposti. — L'acido arsenioso, il volgare arsenico suicidialissimo,

di cui il nome solo spaventa, mentre ve ne hanno masse non piccole in natura, e può formarsi per la scomposizione di diversi minerali che lo contengono, ha delle affinità speciali per molte sostanze, le quali lo trattengono, strappandolo anche dall' acqua che può accidentalmente averlo disciolto. Così quelle acque, che senza di ciò sarebbero mortifere, o potentemente velenose, per traversar terreni ove possono prendere le nominate materie, vengono a ridursi, o salubri cioè medicamentose, per l' acquisto di materiali, che al malefici si sostituiscono, o per lo meno innocue, e perciò potabili.

Le acque saline generalmente che contengono dovizia di solfato di magnesia, e di altri sali riputati come valenti rimedi, in origine le più esser debbono o rameose, o ferruginose, o fortemente alluminose.

Questi pochi riflessi, che mi è parso opportuno di fare nella circostanza di discorrere intorno ad un' acqua minerale importantissima, vadano io aggiunta a quei molti che faceva altre volte, e col quali voleva persuadere che le acque minerali non sono il risultato di una speciale o sconosciuta operazione della natura, ma sibbene una semplice affettuazione di quelle leggi che governano la materia sì in piccolo che in grande, sì nel laboratorio del chimico, che in quello della natura, e che faceva pure nell' intendimento di persuadere ad abbandonare affatto quei molti pregiudizi che sull' origine di queste acque ci hanno trasmessi i nostri maggiori; e vadano a rendere sempre più persuasi coloro che dubitavano se potesse rifarsi artificialmente un' acqua minerale naturale,

anche quando l' analisi chimica ha fatto ben conoscere la sua vera composizione.

L' acqua della Vigneria pertanto, sebbene soggetta a variare, come tutte le altre, pure oggi debbe molto apprezzarsi, perchè, avuto riguardo ai materiali dai quali è mineralizzate, può essere in Terapia molto utile. La sperienza ha già convalidato quello che ora puossi dedurre dai risultati dell'analisi. I medici, i quali appena la conoscevano, non potranno quindinnanzi non conoscerla, non sperimentarla, e non includerla nella estesa categoria degli utili rimedi. — È a desiderarsi peraltro che all' Isola, ove sorge fuori dal terreno, quasi come per servire ai bisogni dell' uomo, sieno presi dei provvedimenti, onde possa aversi da pertutto, e sempre legittima, a quale i medici ed i malati la esigono.

APPENDICE

Dopo questo, che compie quanto aveva a dire sopra una tale acqua in sequela agli studi da me fatti, tornerò un momento su quella parte dell'analisi, che ho lasciata come sospesa, e riguardante quel residuo ottenuto da essa acqua per evaporazione. Diceva di tornarvi sopra per una circostanza particolare e curiosa. Questa circostanza è lo avar detto talono che i miei lavori lasciano qualche dubbio, poichè, mentre tutti i chimici perdono nelle loro analisi, io non perdo giammai, siccome non avverto mai alcuna perdita. — Si pretenderà dunque che le mie operazioni non sieno fatte nè coi crogioli, nè con

le cassule, nè con la bilancia, che il Wenzel, e quindi il Lavoisier posero nelle mani di tutti i chimici, ma a lavoheo con la penna, dirò così, guidata dalla fantasia? Non per rispondere a tali stoltezze, che non meritano considerazione di sorta, ma per schiarire un punto, che potrebbe davvero indurre i buoni in un dubbio, io dirò in proposito qualcosa, e la dirò anche per rilevare nel tempo istesso, e correggere, quanto sia possibile, un errore in cui molti chimici sono spesso caduti in fatto d' analisi d' acque minerali.

Nelle mie operazioni d' analisi, chiunque vi abbia posto attenzione, avrà osservato, che non dò mai alcun valore al peso dei residui ottenuti per evaporazione; che riporto talora questo peso per accennare un fatto, che non posso, nè debbo ascondere, e che infine non desumo giammai alcun peso dei materiali separati con l' analisi, se non che da ciò che è incontrastabilmente posto in evidenza. Il calcolo è sempre quello che mi aiuta, dopo i dati raccolti. Determinati quindi i pesi di ciascun materiale risultato dall' analisi, e ciò considerando ogni materiale nel massimo grado di purezza, dal cumulo di questi pesi desumo in ultimo la quantità loro complessiva. Il risultato finale di questa operazione non è illusorio, ma sibbene reale ed effettivo, poichè non è per se stesso che una somma di diverse cifre numeriche esprimenti posi esattissimi determinati con la bilancia, e con il calcolo. — Come potrei io dunque esprimere, così facendo, una perdita, quando questa perdita non può in verun

modo risultare, poichè non so, nè posso sapere qual sia stata realmente la quantità complessiva di questi materiali avanti di sottoporli all' analisi. Non saprei negare una perdita in ciascuna di queste mie operazioni, poichè effettivamente dea farsi da me, come da chiunque altro diligentissimo, perdita altronde che essere deve piccolissima; ma non posso esprimerla, perchè non la conosco. La conoscerei se avanti l' analisi pesassi la materia, un residuo per esempio ridotto allo stato anidro, e confrontassi di poi col peso primo il peso totale dei materiali nei quali lo avessi diviso. La differenza in meno starebbe a indicare la reclamata perdita. Ma ciò non è nel mio metodo, nè lo può essere per ragioni che in molti miei scritti ho esposte, e che verranno a riprodursi in questo mio breve ragionamento.

Ma poichè si è creduto che io non abbia perso nelle mie analisi, e poichè si è voluto tener dietro a questa partita non espresso, non so come invece non siasi rilevato nelle stesse mie operazioni perdite grandissime, e maggiori assai di quelle che sogliono fare quei chimici che godono della più gran riputazione. Per esempio a riguardo dell' analisi dell' acqua del mare dichiaro prima (ben inteso per dare una semplice notizia), che 10000 parti di quella veneta, hanno dato con l' evaporazione parti 316 di residuo, e di quella di Liverno parti 370 dello stesso residuo; mentre poi ad operazione compita, la prima cifra è ridotta a 291, e la seconda a 343. — Nel primo caso si potrebbe credere aver io perdute 25 parti di materia, e nel secondo 27!

Un' egual ricerca fatta nel mio lavoro sull' acqua dei Bagni di Chiccinella porterebbe a credere che nell' analisi di gr. 291 di residuo ottenuto da grani 125000 di detta acqua evaporata, avessi perduti gr. 43 di materia!

Una perdita più significante apparirebbe, con una tal ricerca, nella mia analisi dell' acqua del Pino di S. Luce. Quivi gr. 857 di sostanze saline sono ridotte a gr. 611. Una differenza o una perdita apparente maggiore assai d' un quarto!

Nè minore proporzionatamente apparirebbe questa differenza nell' analisi dell' acqua della Vigneria, poichè gr. 18 di residuo si sono ivi convertiti in gr. 13,3, ed in quella marziale di Rio, dove parti 88 sono in ultimo convertite in 50.

Ma queste differenze, che in qualche modo risultano, sebbene sembrino grandissime, non possono essere che in tali proporzioni, poichè l' ho detto, e l' ho ripetuto varie volte, quando si ottiene da un' acqua minerale con l' evaporazione un residuo, non è a considerarsi in questo, come materia ponderabile, quella soltanto che si cerca con l' analisi, ma anche l' acqua che vi resta combinata, e che dicesi d' idratazione. Le differenze notate fra i pesi dei residui, e quelli dei materiali ottenuti, rappresentano appunto la relativa quantità di quest' acqua. — Così se nell' analisi dei residui medesimi avessi voluto considerare i loro costituenti con tutta l' acqua d' idratazione che possono prendere, quelle cifre, anzichè farsi più basse, sarebbersi fatte più elevate. Per esempio: nell' analisi dell' acqua del Pino di S.

Luce dissi che il residuo di gr. 25000 di detta acqua era stato gr. 857. Analizzato questo, e consideratine i materiali privi di acqua, fu ridotto a gr. 611,9; ricalcolati i suoi materiali con tutta la loro acqua d' idratazione, la cifra loro sommaria fu portata a gr. 1150,6, vale a dire a gr. 293,6 più di quello che in peso fosse il residuo analizzato. Nei due casi nulla avvertii nè di perdita nè di acquisto, poichè i chimici sensati e di bonafede leggevano in tale operazione quanto abbisognava per giustificarmi.

Queste considerazioni che reputo di valore solo per gli schiarimenti che offrono, mi spingono ad altre che sono del più grand' interesse.

Non pochi chimici stimatissimi, sì italiani che stranieri, istituiscono le analisi delle acque minerali sui residui che ottengono per evaporazione infino a siccità. Hanno essi per lo più la cura di disseccare questi medesimi residui, come io soglio fare, e come ho raccomandata varie volte, *a moderato calore*, e di pesarli allorchè sono secchi. Fatta l' analisi, e cumulati i risultati si trova che nelle molteplici operazioni fatte, o non hanno perduto cosa alcuna, o hanno perduto soltanto pochi millesimi di materia. E questo rilevasi dal pareggio delle cifre esprimenti il peso del residuo analizzato, ed il peso totale dei materiali in che è stato diviso. Ma in quei residui doveva essere molt' acqua: *un moderato calore*, come quelli analizzatori dicono, non è atto a privarli di quella che con molta forza ritengono, quando specialmente fra le sostanze saline, che li compongono, sono dei solfati, ed i materiali in specie che costituiscono li

cloruro di magnesio. In quest'ultima circostanza, nel disseccare il residuo, e quando particolarmente l'acqua d'idratazione incomincia a andarsene, vi ha pur perdita di cloro, che se ne fugge allo stato di acido cloroidrico, come è noto, e come ben si riconosce ponendo sopra alla cassula evaporatoria, contro la direzione dei vapori che se ne sviluppano, una penna intrisa d'ammoniaca, oppure una lamina di cristallo umettata con una soluzione d'azotato di argento. Ed in molte altre circostanze, a tenore della composizione dei medesimi residui, potrebbe esservi perdita ancora di altri materiali. Cosicchè, volendo anche tentare il disseccamento fino a non avere più acqua nei residui medesimi, non si potrebbe fare senza incorrere in altri più gravi inconvenienti. Neanche fuori di questi casi di possibile decomposizione si potrebbe esser certi di avere lo stato anidro dei residui, se non con esporli per un certo tempo al calor rosso, o a quello prossimo al rosso.

Laonde non solo quel pareggio esatto di peso fra le materie analizzate ed il risultato dell'analisi, ma anche i pochi millesimi di perdita frequentemente riportati nei casi precitati, sono fatti non ammissibili, e debbono perciò condurre a ritenere come inesatte le operazioni cui si riferiscono. E questi fatti siccome rilevantissimi, colpiscono e colpir debbono tutti coloro usi a portare ovunque con giustizia e con un utile scopo le loro osservazioni; e su questi dirigeranno la loro attenzione coloro che vogliono sotto le analisi dei chimici moderni quella partita di perdita che non figura nelle me, e che la vo-

gliono come una espressione sincera della modestia degli operatori.

L'analisi delle acque minerali presenta, è vero, delle difficoltà a ben conseguirla; ma un buon metodo, oltre la conveniente diligenza, facilmente le appiana, un metodo cioè che regga alla più severa critica, che l'operatore veramente cauto, e coscienzioso deve da se stesso fare ogni volta che na adotti uno da se formato, oppure appartenente ad altri chimici, ed a qualcuno anche dei più eminenti.

Estratto dalla Gazzetta Toscana delle Scienze Medico-Fisiche. Anno V. Num. 17 19